

12

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 85420040.9

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: C 25 C 3/00  
 C 25 C 3/26, C 25 C 7/30

22 Date de dépôt: 11.03.85

30 Priorité: 12.03.84 FR 8403967

43 Date de publication de la demande:  
 02.10.85 Bulletin 85/40

84 Etats contractants désignés:  
 AT DE GB IT NL SE

71 Demandeur: PECHINEY  
 23, rue Balzac  
 F-75008 Paris(FR)

72 Inventeur: Cohen, Joseph  
 199 rue du Faubourg Saint Honoré  
 F-75008 Paris(FR)

72 Inventeur: Lorthioir, Gérard  
 16, rue Paul Armangot  
 F-94400 Vitry-sur-Seine(FR)

74 Mandataire: Vanlaer, Marcel et al,  
 PECHINEY 28, rue de Bonnel  
 F-69433 Lyon Cédex 3(FR)

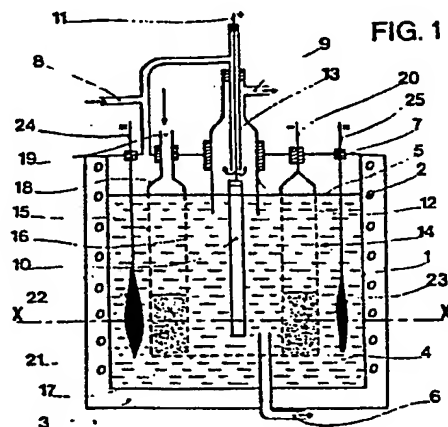
54 Procédé d'obtention d'un métal par électrolyse d'halogénures en bain de sels fondus comportant un double dépôt simultané et continu et dispositifs d'application.

57 L'invention concerne un procédé et une cellule d'électrolyse pour l'obtention d'un métal par électrolyse d'halogénures en bain de sels fondus.

Elle consiste à utiliser une cathode en forme de panier (14), à faire passer simultanément un courant  $I_1$  entre cette cathode et l'anode (10) de manière à effectuer un premier dépôt de métal brut dans la panier et un courant  $I_2$  entre ledit panier et des cathodes complémentaires (29, 23) pour déposer sur celle-ci le métal final.

La cellule comprend un ensemble anodique central (10), un panier cathodique tubulaire (14) entourant l'anode et une série de cathodes (29, 23) entourant ce panier, disposition qui peut être inversée par rapport au panier.

L'invention trouve son application dans la fabrication en continu d'un métal réfractaire de bonne qualité avec un rendement matière et électrique convenable.



EP 0 156 744 A1

PROCEDE D'OBTENTION D'UN METAL PAR ELECTROLYSE D'HALOGENURES  
EN BAIN DE SELS FONDUS COMPORTANT UN DOUBLE DEPOT  
SIMULTANE ET CONTINU ET DISPOSITIFS D'APPLICATION

La présente invention est relative à un procédé d'obtention d'un métal par électrolyse d'halogénures en bain de sels fondus comportant un double dépôt simultané et continu et à des dispositifs d'application dudit procédé.

- 5 Parmi les métaux concernés, figurent tous ceux qui présentent un point de fusion supérieur à 1000° C et, de préférence, plusieurs états de valence tels que notamment le titane, le zirconium, l'hafnium, le thorium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le plutonium ainsi que les métaux des terres rares.

10

- L'homme de l'art sait qu'on peut obtenir le dépôt d'un métal en introduisant un de ses dérivés tels qu'un halogénure, par exemple, dans un bain de sels fondus et en le soumettant dans son principe le plus simple à l'action de deux électrodes reliées aux pôles d'une source de courant continu : à
- 15 l'anode se dégage l'halogène et à la cathode se dépose le métal. Cette technique dite d'électrolyse ignée a fait l'objet de nombreuses études qui ont abouti à la conception de divers procédés se distinguant entre eux par la composition du bain, l'état physique et chimique de l'halogénure, la modulation du régime de courant appliqué et à la réalisation de multi-
- 20 ples dispositifs quant à leur structure et à leur forme, notamment au niveau des électrodes, des systèmes d'injection d'halogénures et de récupération du métal déposé.

- Il est cependant un point commun à l'ensemble de ces cellules, c'est la
- 25 présence d'un diaphragme poreux qui sépare l'anode de la cathode et partage le bain en deux volumes distincts : l'anolyte et le catholyte. Ce diaphragme a notamment pour effet d'éviter que l'halogène dégagé à l'anode ne réoxyde les halogénures réduits dissous dans l'électrolyte quand le métal comporte plusieurs valences.

30

Ce diaphragme peut être réalisé en céramique ou par dépôt d'un métal réfractaire sur un treillis métallique polarisé convenablement.

La présente invention met en oeuvre une cathode métallique en forme de panier qui, tout en pouvant servir de diaphragme, sert surtout de premier récepteur du métal à déposer. Les brevets britannique 781 311 et des USA 3 282 822 décrivent des procédés qu'on pourrait rapprocher de notre invention.

Le premier d'entre eux décrit une cellule de forme parallélépipédique renfermant un bain de chlorures ; elle est partagée par une cloison verticale en deux compartiments qui communiquent entre eux par un espace situé entre le bas de la cloison et le fond de la cellule. Dans l'un des compartiments plonge un rondin métallique constituant l'anode et dans l'autre un ensemble cathodique, en tôle perforée, composé d'une cathode tubulaire et d'un panier cathodique concentrique alimenté en halogénure du métal à déposer. Selon l'inventeur, lorsque cette cellule fonctionne avec du tétrachlorure de titane gazeux, la distribution de courant sur les surfaces cathodiques est telle qu'il se forme du dichlorure qui est réduit rapidement en métal, non seulement à proximité des parois périphériques du panier, mais aussi à proximité des parois périphériques du tube central, tandis qu'il se dépose du trichlorure entre ces deux régions. Comme le trichlorure est réduit moins rapidement en métal que le dichlorure, il en résulte le maintien d'une grande différence de concentration en chlorures réduits au sein du bain, ce qui a pour effet de donner des cristaux métalliques de taille relativement grande sur les parois cathodiques du panier. Ces cristaux sont alors récupérés, après arrêt de la cellule, en sortant le panier du bain et en les décollant de la paroi. On immerge à nouveau le panier pour entreprendre une nouvelle opération d'électrolyse.

L'USP 3 282 822 rappelle d'abord les difficultés rencontrées avec les procédés tel que celui qui vient d'être décrit, notamment en ce qui concerne la formation à la fois de cristaux très fins et donc très oxydables et d'amas de cristaux plus gros, mais spongieux et emprisonnant entre eux des quantités importantes de bain. Pour y parer, il enseigne la nécessité d'un meilleur contrôle des densités de courant et d'une uniformité du courant à la surface des électrodes. Il préconise alors comme moyen une cathode en forme de boîte cubique ayant des parois latérales perforées, une paroi supérieure et un fond pleins. Au centre de la paroi supérieure de cette boîte débouche une tubulure d'alimentation en tétrachlorure de

titane et à l'intérieur sont suspendues des barres cathodiques verticales. Autour de cette boîte sont réparties symétriquement dans le bain d'autres barres verticales faisant fonction d'anodes. Un évent placé sur le couvercle de la cellule permet l'évacuation vers l'extérieur du chlore produit  
5 par l'électrolyse.

Cette cellule fonctionne suivant deux régimes d'alimentation en chlorures. Dans un premier stade, on l'alimente rapidement de manière à avoir une mole  $TiCl_4$  pour 10 à 20 Faradays. Il en résulte la formation sur les parois  
10 intérieures de la boîte de fins cristaux de titane qui se développent pour former un dépôt plus ou moins spongieux. Puis, la quantité de  $TiCl_4$  est accrue de manière à avoir une mole de  $TiCl_4$  pour 4,5 à 6,5 Faradays. Dans ces conditions, une concentration en  $TiCl_2$  se produit et du titane métal se dépose de préférence sur les barres cathodiques sous une forme de cris-  
15 taux à ramifications. Quand la boîte est pleine de métal, l'alimentation en  $TiCl_4$  est interrompue, le courant prolongé pendant quelques instants pour épuiser le titane soluble, puis la boîte cathodique est sortie du bain et refroidie à l'abri de l'atmosphère. Le métal est alors séparé de la boîte, puis lavé avec une solution d'acide dilué et séché. Le produit  
20 obtenu renferme entre 50 et 80 % de métal ayant une dureté Brinell de 120 environ.

Si cette cellule apporte un progrès par rapport à la précédente, comme le prétend l'inventeur, elle présente néanmoins les inconvénients suivants :

- 25 - son fonctionnement est discontinu du fait de la nécessité pour chaque opération de production de métal, d'utiliser successivement deux régimes de fonctionnement différents et de sortir le panier du bain pour récupérer le métal ;
- lorsqu'on sort le bac cathodique du bain, il y a décrochage de fines  
30 particules de titane. Ces fines s'accumulent sous forme de boue au fond de la cellule et diminuent le rendement métal. De plus, du fait de leur bonne conductibilité électrique, elles provoquent le by passage d'une partie du courant destiné à l'électrolyse, réduisant ainsi le rendement électrique de la cellule. C'est pourquoi, il s'avère nécessaire de pro-  
35 céder périodiquement à l'enlèvement de ces boues. Cet enlèvement se fait soit de façon mécanique, opération très insalubre, soit par introduction de chlore comme dans l'USP 3 607 011 (qui se réfère d'ailleurs à

l'USP 3 282 822 cité plus haut), de manière à transformer le métal en  $TiCl_4$ , halogénure qui s'échappe alors du bain par vaporisation et que l'on condense en vue d'un recyclage ultérieur ;

- le produit obtenu est hétérogène puisque le dépôt initial de métal sur les parois de la boîte, au moment où la quantité de courant admise est grande, est de nature spongieuse, alors que le dépôt ultérieur sur les barres cathodiques, à quantité de courant réduite, est à plus gros cristaux ;
- du fait de la présence de produits spongieux, le contenu du panier retient une quantité notable de bain dont il faut se débarrasser par un traitement en milieu acide ;
- il n'est pas facile de saisir le moment où le pouvoir d'assimilation de cette cellule diminue, de sorte que du  $TiCl_2$  et du  $TiCl_3$  apparaissent dans l'anolyte et se recombinent avec le chlore libéré à l'anode, ce qui diminue le rendement matière de l'opération.

C'est pourquoi, le but de l'invention est de proposer un procédé dans lequel, d'une part, on alimente et réduit les halogénures en continu et de façon simultanée tout en maintenant constamment le panier dans le bain de manière à éviter la discontinuité dans la marche et la formation de boues ; d'autre part, on obtient un métal essentiellement cristallisé, homogène, n'emprisonnant pas de bain ; autant d'éléments qui contribuent à améliorer à la fois la capacité de production, les rendements matière et électrique, les conditions de travail et la qualité des produits fabriqués.

25

L'invention consiste, pour l'essentiel, en un procédé d'obtention d'un métal par électrolyse d'halogénures dans un bain d'halogénures fondus comportant un double dépôt simultané et continu dans lequel on forme un premier dépôt en faisant circuler un courant électrique continu  $I_1$  d'un ensemble anodique vers une cathode de dépôt en forme de panier, toutes deux étant immergées dans le bain, et on alimente le panier avec un halogénure du métal à déposer. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on fait circuler simultanément un courant  $I_2$  du panier vers au moins une cathode complémentaire de manière à former sur celle-ci un deuxième dépôt, que l'on extrait périodiquement du bain ladite cathode complémentaire pour récupérer le métal obtenu et la remplace simultanément par une autre cathode.

35

Ainsi, à la différence du procédé de l'art antérieur, on peut accepter de déposer sous l'influence du courant  $I_1$  le métal sous une forme plus ou moins hétérogène. Puis, sous l'action du courant  $I_2$ , ce métal est ionisé et transporté vers la ou les cathode(s) complémentaire(s) où il forme un  
5 dépôt essentiellement cristallin homogène, ne présentant aucune porosité et ne retenant pratiquement pas de bain. Il suffit alors de sortir la cathode du bain et de la laisser refroidir à l'abri de l'air pour récupérer facilement un métal bien cristallisé, apte, sans traitement intermédiaire, à être aggloméré par fusion. Ce procédé présente donc un avantage consi-  
10 dérable sur celui de l'USP 3 282 822 dans lequel on obtenait un métal réparti à la fois sur les parois perforées d'une boîte et sur les barres cathodiques intérieures dont la récupération s'avérait mal aisée et dont la qualité différait suivant l'endroit où il avait été prélevé ; et ce, en raison de la formation de deux sortes de dépôts correspondant aux deux  
15 régimes successifs d'alimentation en halogénures, sans parler de la présence d'halogénures non réduits.

Dans le procédé selon l'invention, on peut agir facilement et à tout moment sur le rapport entre les courants  $I_1$  et  $I_2$ , c'est-à-dire accroître  
20 la quantité de métal déposé dans le panier en réduisant le transfert vers la cathode ou au contraire diminuer la quantité de métal déposé dans le panier en augmentant le transfert vers la cathode. Si, en régime, on arrive à un certain équilibre et donc à un volume constant dans le temps de métal déposé dans le panier, il peut arriver qu'en raison d'irrégularités dans  
25 le débit d'halogénures ou autres perturbations, un début de colmatage des parois du panier se produise ; dans ce cas, il suffit d'augmenter  $I_2$  pour dissoudre les dépôts gênants et éventuellement les boues, et rétablir une marche correcte. A la limite, on peut pendant un temps donné interrompre soit le courant  $I_1$  soit le courant  $I_2$  de sorte que le rapport  $I_1 / I_2$  peut  
30 varier de 0 à l'infini et cela sans aucune répercussion sur la qualité du métal produit. Ceci constitue un avantage notable sur le procédé de l'art antérieur où en cas de colmatage, on n'avait d'autres ressources que d'arrêter l'électrolyse et de sortir le panier du bain pour ne récupérer qu'un métal fortement pollué par les halogénures n'ayant pu être réduits.

35

Le procédé tel que décrit ci-dessus correspond aux conditions de marche en régime de croisière. Mais, il convient, lors du démarrage de l'opération,

de suivre un processus particulier consistant d'abord à constituer une réserve de métal dans le panier. Pour cela, on fait circuler uniquement un courant  $I_1$  entre l'anode et le panier, tandis que l'on introduit plusieurs charges successives d'halogénures dans la cellule. Quand la quantité d'électricité débitée correspond au remplissage de 1/2 à 2/3 environ du volume du panier par du métal, on introduit dans le compartiment délimité par les parois intérieures de la cellule et les parois extérieures du panier l'halogénure du métal à déposer qui se réduit à la valence 0 à la cathode en une seule étape, de manière à avoir une teneur en métal combiné comprise entre 1 et 7 % en poids ; ceci afin d'éviter la formation de produits pulvérulents. A ce moment, on fait passer simultanément un courant  $I_1$  et un courant  $I_2$  tout en continuant à alimenter le panier en halogénure. La cellule acquiert ainsi son régime de croisière. Il ne reste plus alors qu'à sortir régulièrement la ou les cathodes du bain pour récupérer le métal et à les remplacer par des cathodes vierges. Dans le cas de  $n$  cathodes, on opère de la manière suivante : une seule cathode ayant été mise en place dans le bain lors du démarrage, on immerge successivement les  $n-1$  autres à des moments régulièrement espacés afin qu'au moment de l'immersion de la  $n^{\text{ième}}$ , la première soit recouverte par la quantité de métal raffiné souhaitée.

La description ci-dessus fait état d'une alimentation en halogénure seul. Mais, le procédé s'accommode aussi bien d'un mélange d'halogénure et de bain, ce dernier circulant entre les électrodes et étant soutiré en continu et recyclé après recharge en halogénure du métal que l'on veut déposer.

Le procédé selon l'invention permet l'alimentation en halogénure sous une forme non seulement liquide mais également solide, ce qui est différent du procédé de l'USP 3 282 822 qui admettait seulement dans le cas du titane du tétrachlorure et de préférence gazeux. Cet élargissement aux trois états physiques de la matière résulte de la réalisation d'un dépôt en deux stades qui libère le procédé des contraintes de qualité du métal présent dans le panier puisque ce dernier ne constitue qu'une phase transitoire de son obtention.

Le procédé est applicable à la plupart des halogénures du type M (halogène)<sub>x</sub>, où M est un métal tel que le titane, le zirconium, l'hafnium, le

thorium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le plutonium, les métaux des terres rares et X une des valences du métal considéré. Il peut également s'appliquer aux métaux qu'il est difficile d'obtenir directement dans un état cristallin correct.

5

C'est ainsi que dans le cas du titane, tous les halogénures de type  $TiCl_x$  dans lesquels X a une valeur égale ou comprise entre 2 et 4, peuvent être mis en oeuvre. Ainsi, à la différence de l'USP cité plus haut, on peut utiliser outre du  $TiCl_4$ , du  $TiCl_3$  ou du  $TiCl_2$  ou un mélange de ces derniers ou encore un produit partiellement réduit dans lequel, par exemple, X est voisin de 2,3.

10

Les sous-chlorures ont l'avantage sur le  $TiCl_4$  d'être solubles dans le bain de sels fondus et donc de donner un bain plus homogène. Ils permettent, en outre, un meilleur contrôle de la quantité d'halogénures introduits et donc de pouvoir limiter la teneur en titane combiné dans le panier et de réduire ainsi la diffusion d'ions titane vers l'anode et, par suite, les pertes dues à la réoxydation anodique.

15

La possibilité d'utiliser des sous-chlorures apporte donc à la technique antérieure un progrès important, qui ne pouvait être envisagé que dans la mesure où on n'était pas contraint d'imposer au dépôt métallique du panier des caractéristiques métallurgiques particulières, ce qui est le cas du présent procédé et qui en fait tout l'intérêt.

25

Le bain de sels fondus utilisé est choisi en fonction du métal à déposer. C'est ainsi que pour le titane, on prend de préférence un mélange de chlorures de calcium, baryum et sodium, en proportions convenables. Ce bain a l'avantage d'avoir une composition semblable à celle du bain utilisé pour la production électrolytique du sodium : on peut ainsi concevoir une boucle comportant la préréduction de  $TiCl_4$  en  $TiCl_x$  par le sodium et la recirculation du bain du compartiment anodique vers la cellule d'électrolyse du sodium.

30

Quant aux intensités de courant appliquées, elles dépendent principalement des métaux à déposer, du type d'halogénure et de la vitesse d'alimentation et font donc l'objet d'adaptations spécifiques.



- La présente invention concerne également deux dispositifs d'obtention de métaux. Ils consistent en une cellule d'électrolyse d'halogénures du métal à déposer contenus dans un bain d'halogénures fondus comprenant une cuve cylindrique conçue pour contenir ledit bain à l'abri de l'atmosphère, un
- 5 ensemble anodique comprenant au moins une anode cylindrique plongeant dans le bain, une cathode en forme de panier en treillis mécanique suspendue dans le bain, constituée par deux cylindres coaxiaux verticaux solidaires d'un fond perforé ou non s'étendant jusqu'à l'axe, un système d'alimen-
- 10 tation en halogénures placé à la partie haute de la cathode et entre les deux cylindres, des moyens d'aspiration de l'halogène dégagé, des moyens de liaison des parties hautes de l'ensemble anodique et de la cathode respectivement aux pôles positif et négatif d'une source de courant con-
- 15 tinu, caractérisée en ce que l'ensemble anodique est placé au centre de la cellule et entouré symétriquement par le panier, qu'au moins une cathode complémentaire, et de préférence deux, reliées par leur partie haute à une source de courant de potentiel plus fortement négatif que celui du panier, sont placées dans le compartiment délimité par les parois intérieures de la cellule et les parois extérieures du panier de façon symétrique et équi-
- 20 pées de moyens de sortie du bain à l'abri de l'air.
- Cette cellule comporte donc, comme dans l'USP 3 282 822 et le GB 781 311, une cathode en forme de panier, un ensemble anodique, des moyens d'alimen-
- 25 tation en halogénures, d'injection de gaz inerte et d'évacuation d'halogène, mais elle inclut également d'autres moyens.
- Tout d'abord, l'ensemble anodique occupe une position centrale dans la cellule d'électrolyse et elle est entourée de façon symétrique par le pa-
- 30 nier cathodique, de sorte que l'ensemble de la paroi latérale intérieure et l'ensemble de la paroi latérale extérieure dudit panier sont chacun équidistants de l'anode. Une telle disposition crée dans l'anolyte un champ électrique régulièrement réparti qui évite des diffusions locales d'ions titane vers l'anode et favorise la canalisation de l'halogène dégagé.
- On notera que la présence d'un fond perforé ou non à la base du panier et qui se prolonge jusqu'à l'axe de la cellule, contribue à former un compar-
- 35 timent où l'anolyte se trouve séparé électriquement du reste du bain et renforce les avantages dûs à la symétrie panier-anode.

Mais on peut encore accentuer l'isolement de l'anolyte en réalisant un double fond dont l'intérieur communique ou non avec le panier lui-même.

5 Le panier est constitué d'un treillis métallique en nickel de préférence dont les mailles ont des dimensions telles qu'elles empêchent un passage trop facile des particules de métal sans pour autant être une cause de colmatage.

10 La partie supérieure du panier émerge du bain et peut être ouverte ou fermée. Dans les deux cas, elle est en relation, d'une part avec le système d'alimentation en halogénures, d'autre part avec le pôle négatif d'une source de courant par l'intermédiaire de passages étanches pratiqués dans le couvercle de la cellule.

15 Quant à l'ensemble anodique central, il est constitué de préférence par une pièce de forme cylindrique, en graphite, sculptée longitudinalement en vue de favoriser le dégagement gazeux, reliée au pôle positif d'une source de courant et placée à l'intérieur d'une cloche fixée de façon étanche au couvercle de la cellule et par l'intermédiaire de laquelle  
20 l'halogénure est envoyé vers une captation extérieure.

Autour du panier se trouvent placées de façon symétrique une ou des cathodes de préférence en fer, nickel, titane ou en métal à déposer, qui servent à recevoir le métal final. Cette disposition permet une répartition régulière du courant de deuxième dépôt et l'obtention d'un dépôt  
25 uniforme du métal. Elle contribue également à faciliter la récupération du métal en raison d'une bonne accessibilité desdites cathodes. En utilisant un nombre suffisant de cathodes, on diminue la densité de courant cathodique et favorise la qualité du dépôt. Une telle disposition aboutit  
30 à un partage de la cellule en trois compartiments distincts : un compartiment anodique où la teneur du bain en titane est pratiquement nulle, un compartiment constitué par le panier où le bain est très riche en ions titane et un compartiment cathodique délimité par les parois intérieures de la cellule et les parois extérieures du panier, où la teneur en titane du  
35 bain est relativement faible et de l'ordre de quelques pour cent en poids. D'où une structure originale qui convient parfaitement à l'application du procédé selon l'invention.

Cependant, il ne s'agit là que d'un dispositif préférentiel non limitatif et toute autre variante telle que celle, par exemple, consistant à inverser la disposition de l'ensemble anodique et de l'ensemble cathodique par rapport au panier fait partie de l'invention. Ce dernier dispositif a l'avantage de regrouper les cathodes au centre de la cellule, ce qui a pour résultat, notamment, de diminuer le nombre de dispositifs d'extraction desdites cathodes.

Dans le cas où on désire alimenter la cellule avec un mélange de bain et d'halogénure du métal à déposer, on équipe le fond de la cellule d'un piquage d'extraction du bain qui débouche dans le compartiment anodique. Le bain est alors recyclé en continu vers le panier après avoir été rechargé convenablement en halogénure du métal à déposer.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des dessins ci-joints et qui représentent à la figure 1 une coupe suivant un plan axial d'un exemple de cellule selon l'invention et à la figure 2 une coupe de la même cellule suivant un plan horizontal de tracé XX' sur la figure 1.

Sur la figure 1, on distingue un bac cylindrique (1) équipé extérieurement de circuits de chauffage (2), d'un calorifugeage (3) et garni intérieurement d'un bain (4) de sels fondus jusqu'au niveau (5) et muni sur sa paroi inférieure d'un orifice (6) de sortie de bain. Sur le couvercle (7) de la cellule débouche une tubulure (8) d'injection de gaz inerte. Traversant ledit couvercle et, plongeant dans le bain, on voit :

- une anode centrale (10) avec son prolongement extérieur (11) destiné à être raccordé au pôle positif d'une source de courant continu ;
- une cloche (12) entourant l'anode et son prolongement extérieur (11) par l'intermédiaire d'une tubulure (13) raccordée à la tubulure (8) d'injection de gaz inerte de manière à faciliter l'entraînement de l'halogène hors de la cellule par la tubulure (9) ;
- un panier cylindrique tubulaire (14) en treillis métallique comportant une paroi extérieure (15) et une paroi intérieure (16), un fond (17) qui s'étend jusqu'à l'axe de la cellule, une voûte (18) de fermeture se trouvant au-dessus du niveau du bain et équipée d'une tuyauterie (19) d'alimentation en bain et halogénure et d'un prolongement extérieur (20) destiné à être raccordé au pôle négatif d'une source de courant continu;

le panier contient un certain volume de métal (21) ;  
- deux cathodes (22) et (23) placées dans le compartiment délimité par les parois intérieures de la cellule et par les parois extérieures du panier recouvertes d'un dépôt de métal avec leur prolongement extérieur (24) et  
5 (25) destinés à être raccordées au pôle négatif d'une source de courant continu à un potentiel plus négatif que (20) ;

Sur la figure 2, on retrouve certains des éléments de la figure 1, à savoir : la cellule (1), le système de chauffage (2) ; le calorifugeage (3),  
10 l'anode centrale (10) et la cloche (12), le panier et ses parois extérieure (15) et intérieure (16) contenant le métal (21) et huit cathodes dont deux repérées (22) et (23), revêtues d'un dépôt de métal d'épaisseur décroissante quand on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre à partir de (22), cathode qui a connu le temps de séjour le plus long dans le bain.

15

L'invention peut être illustrée à l'aide de l'exemple d'application suivant :

Dans une cellule en Hastelloy C, de diamètre intérieur 235 mm et hauteur  
20 700 mm, équipée d'un système de chauffage, et à l'intérieur de laquelle est placée une cuve cylindrique en nickel de diamètre 220 mm et hauteur 300 mm, on a chargé 13,7 kg d'un eutectique  $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$  (16,3 - 46,9 - 36,7 % en moles). Après mise en place d'un couvercle étanche muni d'une anode en graphite et d'une cathode en nickel et de différentes tubulures  
25 obturables, on a procédé à une mise sous vide de la cellule vers 550° C pour éliminer l'humidité, puis à un traitement par l'HCl pour éliminer les oxydes, hydroxydes, et autres impuretés contenues dans le bain, puis à une électrolyse sous une tension continue de 2,2 V jusqu'à stabilisation du courant résiduel.

30

On a alors enlevé le couvercle et introduit dans le bain un panier cylindrique annulaire réalisé au moyen d'une armature en fil de nickel de diamètre 3 mm revêtue d'une toile métallique réalisée avec du fil de nickel de diamètre 0,28 mm tressée suivant une maille de 35 mesh. Puis, on a  
35 replacé le couvercle équipé d'une anode centrale et de sa cloche, de ses cathodes complémentaires, des différentes tubulures d'entrée et de sortie de gaz et du système d'alimentation en halogénure.

On a purgé l'atmosphère de la cellule sous vide, puis sous argon, puis on a réchauffé à 550° C. Le bain étant liquide, on y a plongé les différentes électrodes. La hauteur du bain dans la cellule était alors de 150 mm.

5 Par ailleurs, on a préparé une solution de  $\text{TiCl}_x$  en bain de sels fondus, où  $x$  était égal à 2,3 par oxydation de poudre de titane par du tétrachlorure de titane. Cette solution renfermait environ 10 % en poids de titane sous forme d'halogénure.

10 Ce  $\text{TiCl}_x$  a été introduit à raison de 6 g/heure dans la cellule et on a appliqué une tension de 3,5 V. Le courant  $I_1$  avait alors pour valeur 2 A.

15 Après introduction dans le panier de 1500 g de bain de sel contenant 10 % de titane sous forme de  $\text{TiCl}_x$ , le métal déposé dans le panier occupait environ la moitié de son volume. Un prélèvement de bain effectué près de la cathode complémentaire montrait la présence d'un sel parfaitement blanc, c'est-à-dire ne contenant aucune trace de sous-chlorure, résultat d'ailleurs confirmé par l'analyse.

20 On a alors alimenté en  $\text{TiCl}_x$  le compartiment délimité par les parois intérieures de la cellule et les parois extérieures du panier jusqu'à atteindre une composition comprise entre 1,5 et 2 % en poids de titane et on a imposé une tension de - 0,9 V entre cathode et panier. Il s'est établi un courant  $I_2$  de valeur moyenne 1,5 A.

25

Après huit heures de marche, il s'est formé sur la cathode un dépôt de métal bien cristallisé n'entraînant que 1 à 2 % en poids de sels fondus. Le poids recueilli était de 2,3 g.

30 L'opération a été menée sur une durée de 66 heures. Les tensions, intensités et poids de métal obtenus figurent dans le tableau suivant :

	Premier dépôt		Deuxième dépôt		Durée en h	Titane déposé sur cathode en g
	V (Volts) (anode-panier)	I <sub>1</sub> (A)	V (Volts) (cathode-panier)	I <sub>2</sub> (A)		
5	4,9	2,5	- 0,9	1,15	7	6,13
	3,9	2	- 1	1,7	7	4,28
	3,9	2,1	- 0,9	1,8	7	3,90
	2,4	0,5	- 0,9	1,4	15	6,8
	2,4	0,55	- 1	1,3	15	9,87
10	2,9	1,4	- 1,2	1,45	15	11,14

Le métal obtenu avait pour analyse en ppm :

15	O <sub>2</sub>	210 - 230
	Al	130
	Fe	10
	V	55

20

et sa dureté Brinell était en moyenne de 80.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un métal par électrolyse d'halogénures dans un bain d'halogénures fondus comportant un double dépôt simultané et continu, caractérisé en ce que l'on fait d'abord circuler un courant électrique continu  $I_1$  d'un ensemble anodique vers une cathode en forme de panier, tous deux étant immergés dans le bain, en alimentant le panier avec un halogénure du métal à déposer, jusqu'à ce que la quantité d'électricité débitée corresponde au remplissage de  $1/3$  à  $2/3$  du volume du panier par le métal, puis on introduit, dans le compartiment délimité par les parois intérieures de la cellule et les parois extérieures du panier, l'halogénure du métal de manière à avoir une teneur en métal combiné comprise entre 1 et 7% en poids, puis on fait alors circuler, simultanément au courant  $I_1$ , un courant  $I_2$  du panier vers au moins une cathode complémentaire tout en continuant à alimenter le panier en halogénures, et on extrait périodiquement ladite cathode complémentaire pour récupérer le métal obtenu et la remplace par une autre cathode.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on modifie à tout moment le rapport  $I_1/I_2$ .
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alimentation en halogénure du métal à déposer se fait sous forme d'un mélange avec le bain que l'on fait circuler entre les électrodes, sou-tire en continu et recycle après recharge en halogénures.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on alimente en halogénures à l'état solide.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lors du début du fonctionnement en régime, si on utilise  $n$  cathodes, on plonge une seule électrode dans le bain, puis les  $n-1$  autres successive-ment et périodiquement de manière que lorsqu'on plonge la  $n^{\text{ième}}$ , la première est recouverte par une quantité de métal raffiné souhaitée.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre un halogénure  $M (\text{Halog})_X$  d'un métal présentant un point de

fusion généralement supérieur à 1000° C et de préférence plusieurs états de valence tels que notamment le titane, le zirconium, l'hafnium, le thorium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le plutonium ainsi que les métaux des terres rares.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que dans le cas du titane, l'halogénure est du type  $TiCl_X$  où X est égal ou compris entre 2 et 4.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que X est compris entre 2 et 3.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que X est voisin de 2,3.
10. Dispositif d'électrolyse d'halogénures du métal à déposer contenus dans un bain d'halogénures fondus comprenant une cuve cylindrique conçue pour contenir ledit bain à l'abri de l'atmosphère, un ensemble anodique comprenant au moins une anode (10) de forme cylindrique plongeant dans le bain (4), une cathode (14) en forme de panier en treillis métallique suspendue dans le bain, constituée par deux cylindres coaxiaux verticaux solidaires d'un fond (17) perforé ou non, s'étendant jusqu'à l'axe, un système d'alimentation (19) en halogénures placé à la partie haute de la cathode et entre les deux cylindres des moyens d'aspiration (9) de l'halogène dégagé, des moyens de liaison (11) et (20) des parties hautes de l'ensemble anodique et de la cathode respectivement aux pôles positif et négatif d'une source de courant continu, caractérisé en ce que l'anode est placée au centre de la cellule et entourée symétriquement par le panier, qu'au moins une cathode complémentaire (22) et de préférence deux reliées par leur partie haute à une source de courant de potentiel plus fortement négatif que celui du panier sont placées dans le compartiment délimité par les parois intérieures de la cellule et les parois extérieures du panier et de façon symétrique et équipées de moyens de sortie du bain à l'abri de l'air.

11. Dispositif d'électrolyse d'halogénures du métal à déposer



- contenus dans un bain d'halogénures fondus comprenant une cuve cylindrique conçue pour contenir ledit bain à l'abri de l'atmosphère, un ensemble anodique comprenant au moins une anode (10) de forme cylindrique plongeant dans le bain (4), une cathode (14) en forme de panier en treillis métallique suspendue dans le bain constituée par deux cylindres coaxiaux verticaux solidaires d'un fond (17) perforé ou non, s'étendant jusqu'à l'axe, un système d'alimentation (19) en halogénures placé à la partie haute de la cathode et entre les deux cylindres, des moyens d'aspiration (9) de l'halogène dégagé, des moyens de liaison (11) et (20) des parties hautes de l'ensemble anodique et de la cathode respectivement aux pôles positif et négatif d'une source de courant continu, caractérisé en ce qu'une ou deux cathode(s) complémentaire(s) (22) reliée(s) par leur partie haute à une source de courant de potentiel plus fortement négatif que celui du panier sont placées vers le centre de la cellule et entourées symétriquement par le panier, que l'ensemble anodique est placé dans le compartiment délimité par les parois intérieures de la cellule et par les parois extérieures du panier.
- 20 12. Dispositif selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le fond du panier est double et que l'intérieur communique ou non avec le panier lui-même.

1/1

FIG. 1

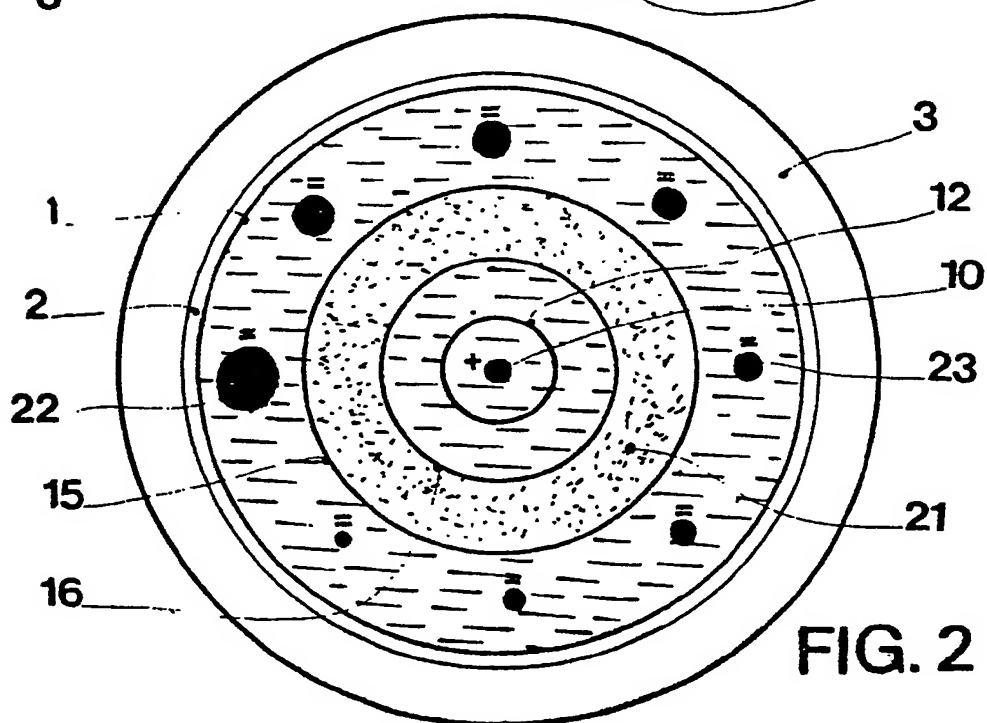
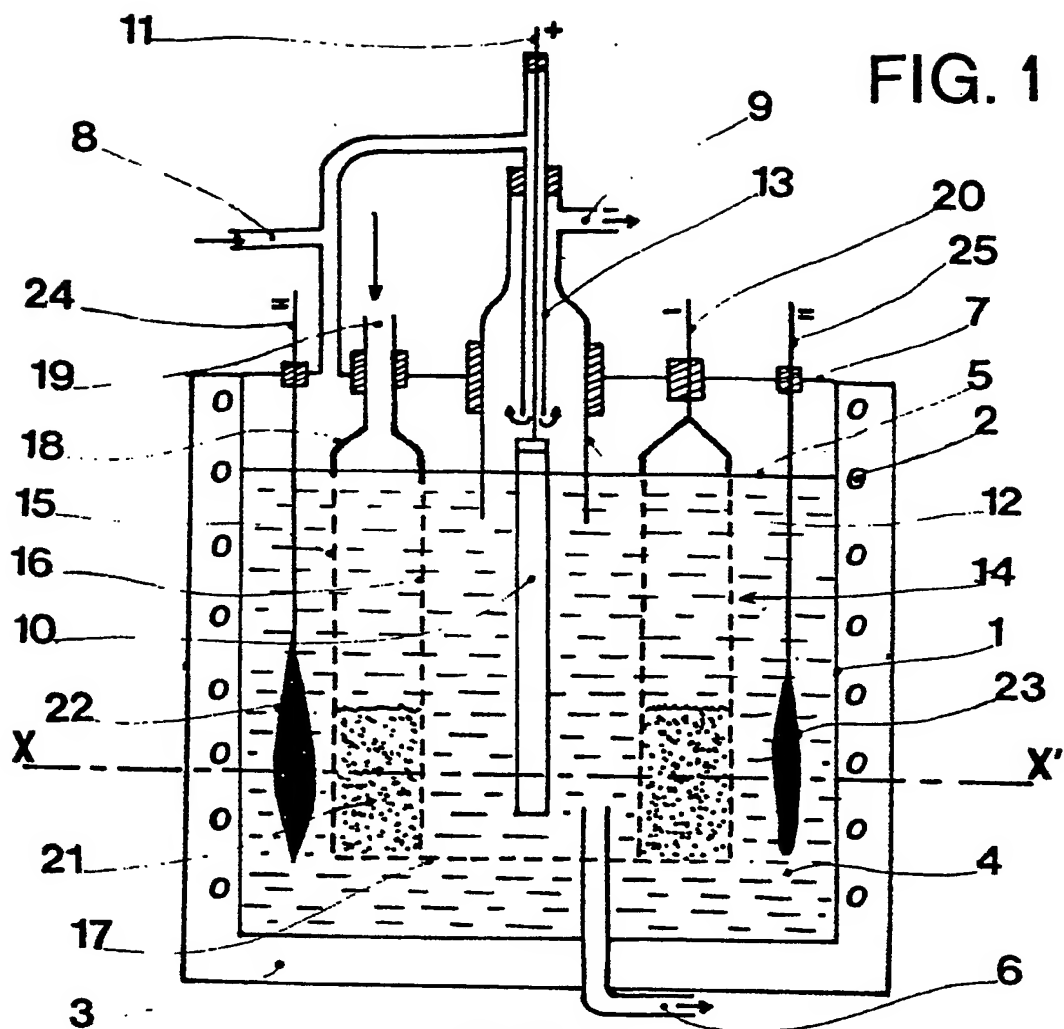


FIG. 2



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

**0156744**  
Numéro de la demande

EP 85 42 0040

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 053 567 (PECHINEY UGINE KUHLMANN) * Page 4, lignes 30-38; page 5, lignes 1-34 *	1,7	C 25 C 3/00 C 25 C 3/26 C 25 C 7/00
Y	FR-A-1 221 991 (THE NEW JERSEY ZINC) * Page 1, colonne de droite, lignes 26-41; page 7, résumé *	1,7	
A	FR-A-1 146 248 (SOBERTI)		
D, A	US-A-3 282 822 (J.C. PRISCU)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 25 C 3 C 25 C 7
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-06-1985	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	

OE Form 1503 03 82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**